



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 59 237 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
C 08 L 21/00
C 08 L 11/00
C 08 L 9/02
C 08 L 15/00
C 08 J 5/18
C 08 K 3/34

(21) Aktenzeichen: 100 59 237.6
(22) Anmeldetag: 29. 11. 2000
(43) Offenlegungstag: 20. 6. 2002

DE 100 59 237 A 1

(71) Anmelder: ContiTech Vibration Control GmbH, 30453 Hannover, DE	(72) Erfinder: Herrmann, Wolfram, Dr., 31515 Wunstorf, DE; Galinsky, Gabriela, Dr., 30519 Hannover, DE; Klar, Rudolf, 37154 Northeim, DE
	(56) Entgegenhaltungen: US 60 34 164 A US 57 17 000 A US 56 51 995 A US 53 60 685 A US 45 58 089 A EP 10 29 823 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(51) Dichtung aus Kautschukmischung mit Schichtsilikaten
(57) Die Erfindung betrifft eine Dichtung, die eine vulkanisierte Kautschukmischung aufweist.
Zur Erhöhung der Lebensdauer von Dichtungen wird vorgeschlagen, dass die Kautschukmischung vor der Vulkanisation, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschukkomponenten in der Kautschukmischung,
- 1 bis 100 phr zumindest eines Schichtsilikates, welches mit Alkylammoniumionen der allgemeinen Formel $^t\text{NR}_4^+$ modifiziert und frei von weiteren durch vorherige Behandlung eingequollenen oder einpolymerisierten Gastmolekülen, ist und
- 1 bis 50 phr zumindest eines Covernetzers enthält.

DE 100 59 237 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Dichtung, die eine vulkanisierte Kautschukmischung aufweist.

[0002] Dichtungen, die eine vulkanisierte Kautschukmischung enthalten, werden in den unterschiedlichsten Bereichen, wie z. B. dem Fahrzeugbau, dem Apparatebau, in der Hausgeräte-Industrie und der Regeltechnik, eingesetzt. Sie dichten und/oder kapseln z. B. ab gegen Verschmutzungen und gegen den Austritt von Fetten und Ölen oder dienen als Trennwände und Druckübersetzer in Behältern oder Geräten mit unterschiedlichen Drücken und/oder unterschiedlichen Medien. Um diese Aufgaben zu erfüllen, gibt es Dichtungen in den verschiedensten Formen, z. B. als Bälge, Faltenbälge, Kappen, Stopfen, Schlauchringe, Manschetten, Dichtringe, Dichtungsmembranen, Platten und Bahnen.

[0003] Die Dichtungen müssen bei ihrem Einsatz unterschiedlichsten Belastungen standhalten. Sie sollen möglichst durchschlagfest, z. B. gegen Durchschlag von Steinen bei Achsmanschetten, sein, eine hohe Reißdehnung und einen hohen Weiterreißwiderstand bei gleichzeitig gutem Spannungswert (Modul) aufweisen und die Diffusion von Medien, denen sie ausgesetzt sind, wie z. B. Öl oder Wasser, reduzieren. Letztendlich soll erreicht werden, dass die Dichtungen durch die Verbesserung der vorgenannten eine höhere Lebensdauer aufweisen.

[0004] Um die Dichtungen hinsichtlich der genannten Eigenschaften zu optimieren, sind schon vielfältige Versuche unternommen worden, die Kautschukmischungen, aus denen die Dichtungen hergestellt sind, dementsprechend zu verbessern.

[0005] So werden den Kautschukmischungen für Dichtungen verschiedenste Füllstoffe, wie z. B. Ruß, Kieselsäure, Alumosilikate, Kaoline, Metalloxide oder Kreide, zugesetzt. Die Füllstoffe tragen dabei nicht nur zur Verbilligung der Kautschukmischungen bei, sondern beeinflussen durch ihre spezifische Wirkung auf den Kautschuk auch die Eigenschaften der unvulkanisierten Kautschukmischung und der Vulkanisate. Aktive Füllstoffe, auch verstärkende Füllstoffe genannt, zu denen die meisten Ruß, Kieselsäure und die meisten feinteiligen Silikate zählen, verbessern im Allgemeinen eine Reihe von Vulkanisateneigenschaften, wie Zugfestigkeit, Spannungswert und Weiterreißwiderstand, während andere Eigenschaften, wie Reißdehnung und Rückprallelastizität, negativ beeinflusst werden. Die Aktivität des Füllstoffes ist dabei abhängig von der Teilchengröße, der spezifischen Oberfläche, der geometrischen Gestalt der Oberfläche und der chemischen Zusammensetzung.

[0006] In der Vergangenheit wurden die bekannten Füllstoffe in mannigfalter Weise untersucht, verändert und modifiziert, um ihre verstärkende Wirkung zu optimieren. Außerdem wurden neue Füllstoffklassen erschlossen, um auch andere Eigenschaften der Vulkanisate zu beeinflussen.

[0007] Die Schichtsilikate bilden eine Füllstoffklasse, wobei sich bei Schichtsilikaten das Problem ergibt, dass sie aufgrund ihrer polaren Oberfläche nicht mit herkömmlichen Kautschuken kompatibel sind. D. h. man muss sie vor der Einbringung in eine Kautschukmischung so modifizieren, dass sie organophil und mit der umgebenden Kautschukmatrix kompatibel sind. Das Schichtsilikat lässt sich nur dann gut in der Kautschukmatrix verteilen. Um dies zu erreichen, ist es seit langem bekannt, die normalerweise hydrophile Oberfläche der Schichtsilikate durch Kationenaustausch mit Alkyammoniumionen so zu modifizieren, dass sie organophil wird. Die einzelnen organisch modifizierten Schichten lagern sich parallel übereinander an und bilden kleine Stapel in denen sich organische und anorganische Schichten regelmäßig abwechseln.

[0008] Aus derartigen organisch modifizierten Schichtsilikaten lassen sich Nanocomposite aus Polymeren und Schichtsilikaten erzeugen. Ein Nanocomposit ist dabei definiert als eine wechselwirkende Mischung aus zwei Phasen, in diesem Fall Polymer/organische Phase und Schichtsilikat/anorganische Phase, von denen eine Phase zumindest in einer Dimension in der Größenordnung einiger Nanometer liegt.

[0009] Einen Überblick über Nanocomposite auf Basis von Polymeren und Schichtsilikaten, ihre Herstellung, Charakterisierung und Verwendung findet man z. B. in dem Artikel "Polymer layered silicate nanocomposites" von M. Zanetti, S. Lomakin und G. Camino in Macromol. Mater. Eng. 279, S. 1–9.

[0010] Für die Herstellung von Nanocompositen auf Basis von Polymeren und Schichtsilikaten werden dort vier Verfahren vorgestellt: die In-situ-Polymerisation, die Einlagerung (Intercalation) des Polymers aus einer Lösung, die direkte Einlagerung von geschmolzenem Polymer und die Sol/Gel-Technologie. Diese Verfahren führen dazu, dass die einzelnen Schichten des Silikates aufgeweitet werden und gegebenenfalls sogar vollständig auseinander geblättert (exfoliert) werden. Die einzelnen Schichten haben eine Dicke von ca. 1 nm und sind von Polymer umgeben. Das Vorliegen von Nanocompositen in Polymerwerkstoffen ermöglicht es, die daraus hergestellten Polymerprodukte mit neuen und verbesserten Eigenschaften auszustatten. Das Konzept der Nanocomposite auf Basis von Schichtsilikaten wird vor allem im Bereich der Thermoplaste eingesetzt, um deren Eigenschaften z. B. im Hinblick auf die Zugfestigkeit zu verbessern. Für Thermoplaste sind die vier genannten Verfahren zur Herstellung von Nanocompositen anwendbar, wohingegen für Kautschuke die direkte Einlagerung des geschmolzenen Polymers aufgrund der hohen Viskositäten im herkömmlichen Verarbeitungstemperaturbereich nicht möglich ist. Die anderen drei Verfahren sind auch für Kautschuk anwendbar, allerdings sind diese Verfahren technologisch sehr aufwendig und immer mit der Verwendung von Lösungsmitteln verbunden, die im weiteren Verlauf der Verarbeitung solcher Nanocomposite z. B. für die Einmischung in eine vulkanisierbare Kautschukmischung wieder i. A. vollständig entfernt werden müssen.

[0011] Aus der WO 97/00910 ist es bekannt, einen Latex herzustellen, der Schichtsilikat mit eingelagertem Emulsionspolymer enthält. Für die Herstellung solch eines Latex wird das Schichtsilikat zunächst durch Ionenaustausch mit Oniumsalzen organophil ausgebildet und anschließend wird in einer Emulsion ein Kautschuk aus seinen Monomeren in Anwesenheit des organophilen Schichtsilikates in die Schichten des Silikates einpolymerisiert. Dabei bilden sich Nanocomposite aus. Nach der Koagulation und der Trocknung können derartige Nanocomposite in Kautschukmischungen z. B. für Reifeninnengummis mit verringriger Gaspermeabilität verwendet werden.

[0012] In der US 5,576,372 ist die Verwendung von Schichtsilikaten in Reifeninnengummis mit verringriger Gaspermeabilität beschrieben, wobei die Schichtsilikate mit einem reaktiven Kautschuk mit positiv geladenen Gruppen versehen werden. Die Schichtsilikate werden dazu mit einer Lösung, die den reaktiven Kautschuk enthält, i. A. einer Lösung mit organischem Lösungsmittel wie Toluol, behandelt. Der reaktive Kautschuk quillt in und zwischen die Schichten. Alle

Lösungsmittel müssen im Anschluss vor der weiteren Verarbeitung, z. B. der Einmischung in eine Reifeninnengummimischung, entfernt werden. Darüber hinaus sind viele organische Lösungsmittel als ökologisch und toxikologisch bedenklich einzustufen.

[0013] Speziell behandelte Schichtsilikate für Kautschukmischungen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften und verringrigerter Gasdurchlässigkeit sind auch aus der US 6,103,817 bekannt. Die speziellen Schichtsilikate werden vor der Einmischung in die Kautschukmischung zunächst durch Ionenaustausch mit Öniumsalzen organophil ausgebildet und anschließend werden weitere organische Gastmoleküle aus organischem Lösungsmittel oder durch Behandeln des organophilen Schichtsilikates mit den flüssigen Gastmolekülen (bei Substanzen, die einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen) eingebracht/eingequollen, um den Abstand der Schichten im Schichtsilikat zu vergrößern und die Verteilung in der Kautschukmischung zu erleichtern und zu verbessern. Es können ein oder zwei verschiedene Substanzen in das Schichtsilikat eingebracht werden, wobei zumindest eine der Substanzen polare Gruppen aufweisen muss.

5

[0014] Den drei beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, dass die Schichtsilikate vor der Einmischung in eine Kautschukmischung mit aufwendigen Verfahren so ausgebildet werden, dass die einzelnen Silikatschichten bereits vor der Einmischung durch Kautschukmoleküle voneinander getrennt werden, so dass Nanocomposite vorliegen.

10

[0015] Aus der US 6,034,164 ist es bekannt, mit Alkylammoniumionen modifizierte Schichtsilikate direkt in eine Kautschukmischung aus zwei speziellen Kautschuken ohne vorherige Einkellung oder Einpolymerisation von Kautschuk oder Gastmolekülen einzumischen. Bei den Kautschuken handelt es sich zum einen um ein nichtionisches Polymer mit einem Molekulargewicht > 50000 g/mol und zum anderen um ein nicht-ionisches Polymer, das kompatibel mit dem ersten Polymer ist und dessen Molekulargewicht kleiner ist als das des ersten Polymers. Man erhält durch die während des Mischprozesses auftretenden Kräfte in der Mischung Schichtpakete aus modifiziertem Schichtsilikat mit einer Dicke von mehr als 10 nm. Das vollständige Auseinanderblättern (Exfoliation) soll dabei vermieden werden. Derartige Kautschukmischungen können für die Herstellung von gasundurchlässigen Elastomermembranen, wie z. B. Reifeninnengummis oder Heizbälgen, verwendet werden. Die Vulkanisate weisen verbesserte Spannungswerte bei gleichzeitig erhöhter Reißdehnung, gemessen im uniaxialen Zugversuch, auf. Derartige Mischungen können noch verstärkt zum Fließen neigen, was z. B. aus nahezu gleichbleibenden Spannungswerten bei 100 und 300% Dehnung ersichtlich wird. Es ist bei diesen Mischungen darauf zu achten, dass das höhermolekulare und das niedermolekulare Polymer miteinander verträglich sind.

15

[0016] Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, Dichtungen, die eine vulkanisierte Kautschukmischung aufweisen, bereitzustellen, die sich einfach und umweltfreundlicher herstellen lassen und die sich durch eine hohe Reißdehnung und eine hohen Weiterreißwiderstand bei zumindest gleichbleibendem Spannungswert und damit verbunden durch eine hohe Lebensdauer auszeichnen.

20

[0017] Gelöst wird diese Aufgabe erfahrungsgemäß dadurch, dass die Kautschukmischung für die Herstellung der Dichtung vor der Vulkanisation, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschukkomponenten in der Kautschukmischung,

25

- 1 bis 100 phr zumindest eines Schichtsilikates, welches mit Alkylammoniumionen der allgemeinen Formel $^t\text{NR}_4$ modifiziert und frei von weiteren durch vorherige Behandlung eingequollenen oder einpolymerisierten Gastmolekülen ist, und
- 1 bis 50 phr zumindest eines Covernetzers enthält.

30

[0018] Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred parts of rubber by weight) ist die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungen. Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird dabei stets auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke bezogen.

35

[0019] Covernetzer, auch Coagenzien genannt, sind bekannt als Substanzen, die Kautschukmischungen zugesetzt werden, um den Vernetzungsgrad zu erhöhen.

40

[0020] Überraschenderweise kann bei Dichtungen, die die Kautschukmischung mit der erfahrungsgemäßen Kombination von modifiziertem Schichtsilikat mit Covernetzer enthalten, festgestellt werden, dass der bei herkömmlichen Kautschukmischungen i. A. auftretende Konflikt zwischen Weiterreißwiderstand, Spannungswert und Reißdehnung der Vulkanisate gelöst werden kann. Die Dichtungen weisen eine hohe Lebensdauer durch einen hohen Weiterreißwiderstand und eine hohe Fleißdehnung bei gleichzeitig gutem Spannungswert auf. Diese Effekte konnten erzielt werden, obwohl das Schichtsilikat nicht speziell in der Art vorbehandelt wurde, dass weitere Gastmoleküle, wie z. B. Kautschuk oder Substanzen mit polaren Gruppen, zwischen die Schichten des Silikates eingequollen oder einpolymerisiert wurden. Auch auf eine Verwendung von nicht-ionischen Polymeren mit einem Molekulargewicht < 50000 g/mol kann verzichtet werden.

45

[0021] Die genannten Effekte sind unerwartet, da bei herkömmlichen Mischungen ohne Schichtsilikate eine Erhöhung der Reißdehnung üblicherweise mit einer Verschlechterung des Spannungswertes einhergeht. Eine Mischung, die nicht so früh reißt, ist i. A. nämlich weich und elastisch (geringer Spannungswert). Dabei ist es unabhängig davon, ob man die Reißdehnung z. B. durch eine Verringerung des Rußanteils oder einen geringeren Vernetzungsgrad erreicht; beides wirkt sich negativ auf den Spannungswert aus.

50

[0022] Eine Ursache für den überraschenden Effekt der erfahrungsgemäßen Mischung könnte sein, dass die mit Alkylammoniumionen modifizierten, organophilen und schichtaufgeweiteten Schichtsilikate sich beim Mischvorgang gut in der umgebenden Kautschukmatrix verteilen und gegebenenfalls sogar weitgehend exfolieren – obwohl vor der Einmischung neben den Ammoniumionen keine weiteren Gastmoleküle zwischen die Schichten eingequollen oder einpolymerisiert wurden – und während des Mischen, der Weiterverarbeitung und der Vulkanisation eine Anbindung des modifizierten Schichtsilikates an die umgebenden Kautschukmoleküle über den Covernetzer im Zusammenspiel mit dem in der vulkanisierbaren Kautschukmischung vorhandenen Vernetzungsmittel erfolgt.

55

[0023] Die erfahrungsgemäßen Dichtungen weisen außerdem die Vorteile auf, dass sie durch die Anwesenheit der dünnen Plättchen des Schichtsilikates eine gute Sperrwirkung für Gase und Flüssigkeiten haben und eine hohe Beständigkeit

60

65

gegen unterschiedlichste organische Medien aufweisen. Zusätzlich besitzen die Dichtungen eine gute Flammwidrigkeit. [0024] Die sehr dünnen Plättchen des exfolierten Schichtsilikates richten sich bei der Verarbeitung der Mischung aus (Richteffekt, Anisotropie) und bewirken eine zweidimensionale Verstärkung. Das Vulkanisat nimmt anisotrope Eigenschaften an. Mit herkömmlichen, nicht modifizierten Schichtsilikaten kann eine solche zweidimensionale Verstärkung kaum erreicht werden, da die einzelnen Schichten des Silikates nicht exfoliert werden, sondern als größere Anhäufungen in der Mischung vorliegen.

[0025] Die Kautschukmischung für die Herstellung der Dichtungen kann 1 bis 100 phr modifiziertes Schichtsilikat aufweisen, wobei hohe Mengen besonders dann eingesetzt werden, wenn man eine geringe Gasdurchlässigkeit der Dichtungen anstrebt. Besonders bevorzugt ist allerdings, wenn die Kautschukmischung 2 bis 25 phr des Schichtsilikates enthält, denn schon diese geringen Mengen reichen im Zusammenspiel mit dem Covernetzer aus, um Dichtungen mit hohem Niveau von Weiterreißwiderstand, Reißdehnung und Spannungswert zu erhalten, wobei andere gewünschte Eigenschaften der Dichtung ebenfalls nicht verschlechtert werden.

[0026] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die Kautschukmischung 2 bis 35 phr des Covernetzers. Diese Mengen an Covernetzer reichen aus, um die Eigenschaften der Dichtung zu verbessern und eine ausreichende Anbindung des modifizierten Schichtsilikates an die umgebenden Kautschukmoleküle zu bewirken.

[0027] Als Ausgangsmaterial für die modifizierten Schichtsilikate können alle dem Fachmann bekannten natürlichen und synthetischen Schichtsilikate, die zum Ionenaustausch geeignet sind, wie z. B. Montmorillonite, Smektit, Kaolinit und deren Gemische, die z. B. als unterschiedlichste Tonminerale (z. B. Bentonit und Kaolin) in der Natur auftreten, verwendet werden. Die einzelnen Schichten der verwendeten Schichtsilikate sollten eine Schichtdicke von 0,8 bis 2,0 nm und einen mittleren Durchmesser von 80 bis 800 nm aufweisen. Die kleinen, extrem dünnen Plättchen können optimal in der Kautschukmischung verteilt und dort angebunden werden.

[0028] Die Oberfläche der Schichtsilikate ist durch Kationenaustausch mit Alkylammoniumionen der allgemeinen Formel $^n\text{NR}_4^+$ modifiziert, wobei das modifizierte Schichtsilikat einen bevorzugten Kohlenstoffgehalt von 5 bis 50 Gew-% aufweist. Die R in dem zur Modifizierung verwendeten Alkylammoniumion können gleich oder verschieden sein und ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten Alkylgruppen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen mit oder ohne Verzweigung und substituierten oder unsubstituierten Aryl- und Benzylgruppen, wobei zumindest ein R eine substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen ist. Dadurch werden Schichtsilikate erzeugt, deren Abstände zwischen den einzelnen Schichten vor einer weiteren Verarbeitung oder Eimmischung bei 1,1 bis 5 nm liegen. Besonders bevorzugt ist, wenn für die erfundengemäße Kautschukmischung ein Schichtsilikat verwendet wird, das mit einem Dimethyl dioctadecyl-, einem Benzyl dioctadecylmethyl- oder einem Heptadec-8-en-1-yltrimethylammoniumion modifiziert ist. Derart modifizierte Schichtsilikate haben sich als besonders vorteilhaft bei der Lösung des Konfliktes zwischen Weiterreißwiderstand, Spannungswert und Reißdehnung erwiesen.

[0029] Die Kautschukmischung kann als Kautschukkomponenten alle dem Fachmann bekannten Kautschuktypen, wie z. B. Naturkautschuk, synthetisches Polysopren, Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymer, Butylkautschuk, Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM), Ethylen-Propylen-Copolymer, enthalten. Bevorzugt ist allerdings, wenn die Kautschukmischung als Kautschukkomponenten zumindest einen Kautschuk mit polaren Gruppen, vorzugsweise nur einen oder mehrere Kautschuke mit polaren Gruppen, z. B. Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk mit Seitengruppen für verbesserte Kälteflexibilität, carboxylierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, Styrol-Butadien-Copolymere und -Ppropfpolymeren mit weiteren ungesättigten polaren Monomeren, Silikonkautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk, Ethylen-Acryl-Elastomere, Kautschuke mit Halogenatomen wie Chloroprenkautschuk, Fluorkautschuk, Epichlorhydrin-Kautschuk, alkyliertes chlorsulfonierte Polyethylen, chlorsulfonierte Polyethylen, chloriertes Polyethylen, enthält. Es hat sich gezeigt, dass Kautschuke mit polaren Gruppen die Anbindung des modifizierten Schichtsilikates an den Kautschuk mit Hilfe des Covernetzers noch unterstützen und man damit zu einer besonders guten Verstärkung gelangt. Zusätzlich zeichnen sich die Kautschuke mit polaren Gruppen durch eine hohe Beständigkeit gegen Öle und viele Chemikalien aus.

[0030] Vorzugsweise handelt es sich bei den Kautschuken mit den polaren Gruppen um hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk oder Chloropren-Kautschuk. Neben der Beständigkeit gegen Öle und Chemikalien zeichnet sich Chloropren-Kautschuk durch seine besonders hohe Abriebbeständigkeit aus. Hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk weist zusätzlich ein gutes Alterungsverhalten und hohe Heißluftbeständigkeit auf.

[0031] Die Kautschukmischung kann bei der Herstellung der erfundengemäßen Dichtungen mit einem peroxidischen Vernetzungssystem, i. A. mit organischen Peroxiden, wie z. B. 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxy)hexan, Di-tert.-butyl-peroxid, Tert.-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid und 1,4-Bis(tert.-butylperoxüsopropyl)benzol, vulkanisiert werden. Dabei wird der oder werden die Covernetzer vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus α,β -un-sättigten Säuren, Metallsalzen von α,β -ungesättigten Säuren, Estern der Acrylsäure, Estern der Methacrylsäure, aromatischen Allyletern, Allylthern, Allylcyanuraten, Bismaleimid und 1,3-Bis(citraconimidomethyl)benzol. Diese Covernetzer werden durch das peroxidische Vernetzungssystem aktiviert und können dann in einem radikalischen Prozess sowohl mit den organischen Resten der Ammoniumionen auf der Oberfläche des Schichtsilikates als auch mit den umgebenden Kautschukmolekülen reagieren und so eine Anbindung des Schichtsilikates an den Kautschuk bewirken.

[0032] Im Folgenden seien Beispiele für vorteilhaft mit dem peroxidischen Vernetzungssystem wirkende Covernetzer genannt:

α,β -ungesättigte Säuren: z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure

Metallsalze von α,β -ungesättigten Säuren: z. B. Zinkdiacylat, Zinkdimethacrylat

Ester der Acrylsäure: z. B. Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythritoltriacylat, Neopentylglykoldiacrylat, Tetraethyl-

65 lenglykoldiacrylat, Ester aus Acrylsäure und Hydroxybenzolen oder Hydroxynaphthalinen

Ester der Methacrylsäure: z. B. Trimethylolpropantrimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Ester aus Methacrylsäure und Hydroxybenzolen oder Hydroxynaphthalinen

aromatische Allylester: z. B. Diallylphthalat, Diallylisophthalat, Diallyltetraphthalat, Triallyltrimellitat

Allylether: z. B. Bis(allyl)polyethylenglycole, Bis(allyl)alkandiole

Allylcyanuraten: z. B. Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat

[0033] Die Kautschukmischung kann bei der Herstellung der Dichtungen auch mit einem Vernetzungssystem auf Schwefelbasis, d. h. mit Schwefel oder Schwefelspendern, gegebenenfalls in Anwesenheit von Beschleunigern, vulkanisiert werden. Dabei wird als Coverneter vorteilhafterweise ein zu einem Harz vernetzendes System verwendet. Als zu einem Harz vernetzende Systeme können dabei z. B. solche auf der Basis von Phenol oder einem Phenolderivat und Formaldehyd oder einem Formaldehydspender, von Inden und Cumaron, von Epoxid, von Kohlenwasserstoffen oder Alkylvinylethern verwendet werden. Das zu einem Harz vernetzende System ermöglicht während der Vulkanisation mit Schwefel eine zusätzliche Vernetzungsreaktion, die auch eine Anbindung des modifizierten Schichtsilikates an den Kautschuk über ein zusätzliches Netzwerk aus Harz erlaubt. Vorzugsweise wird ein System auf Basis von Phenol oder, einem Phenolderivat und Formaldehyd oder einem Formaldehydspender verwendet. Eine Reaktion von Formaldehyd bzw. Formaldehydspender und Phenol bzw. Phenolderivat mit dem modifizierten Schichtsilikat kann besonders leicht stattfinden, wenn die Alkylammoniumionen zumindest einen aromatischen Rest R aufweisen, der einfach mit in die Vernetzungsreaktion zum Harz einzbezogen werden kann.

5

[0034] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die Kautschukmischung zumindest ein niedermolekulares Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 150000 g/mol, vorzugsweise ein Polyalkylenglykol, Ethylen-Propylen-Dienkautschuk, maleinsäureanhydridgepfropfster Ethylen-Propylen-Dienkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk oder trans-Polyoctenamer. Bei den niedermolekularen Polymeren kann es sich auch um solche handeln, die mit der umgebenden Kautschukmatrix wenig verträglich sind. Die Vorteile dieser Weiterbildung sind darin zu sehen, dass Vulkanisate aus solchen Kautschukmischungen eine verringerte Neigung zum Fließen, d. h. einen geringeren Druckverformungsrest, und eine geringe Dämpfung, d. h. eine hohe Rückprallelastizität, aufweisen. Durch die Zugabe der niedermolekularen Polymere lässt sich je nach Einsatzzweck die gewünschte Dämpfung einstellen.

10

[0035] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere in der Kautschukindustrie übliche Füll- und Zusatzstoffe enthalten.

15

[0036] So kann die Kautschukmischung als weitere Füllstoffe z. B. feinverteilte, gefällte Kieselsäure, Ruß, Aluminiumoxide, Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele enthalten. Der Gesamtgehalt an Füllstoff kann dabei bis zu 150 phr betragen. Auch Kurzfasern z. B. aus Polyamid, Aramid oder Polyester können der Kautschukmischung zugemengt sein.

20

[0037] Des Weiteren kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten. Zu diesen Zusatzstoffen zählen Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylenediamin (6PPD), N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ), Zinksalze von 4- und 5-Methylmercaptobenzimidazol und andere Substanzen wie sie beispielsweise aus J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, S. 42–48 bekannt sind, Silankuppungssagenzen wie z. B. Organosilanpolysulfide mit zwei bis acht Schwefelatomen und Vinylsilane, Verarbeitungshilfsmittel und Weichmacher wie z. B. Zinkoxid, Fettsäuren wie Stearinäure, aromatische, naphthenische und/oder paraffinische Prozeßöle, Rapsöl und Wachse, Mastikationshilfsmittel wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD), Flamschutzmittel und Gleitmittel.

25

[0038] Wird die Vulkanisation in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefelspendern, d. h. mit einem Vernetzungssystem auf Schwefelbasis, durchgeführt, wobei als Schwefelspender beispielsweise Thiuramderivate wie Tetrabenzylthiuramdisulfid und Dipentamethylthiuramtetrasulfid, Morpholinderivate wie Dimorpholidsulfid, Dimorpholytetrasulfid und 2-Morpholinodithiobenzothiazol sowie Caprolactamdisulfid verwendet werden können, kann die Kautschukmischung des Weiteren vulkanisationsbeeinflussende Substanzen wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren in üblichen Mengen enthalten, um die erforderliche Zeit und/oder die erforderliche Temperatur der Vulkanisation zu kontrollieren und die Vulkanisateigenschaften zu verbessern. Die Vulkanisationsbeschleuniger können dabei zum Beispiel ausgewählt sein aus folgenden Beschleunigergruppen: Thiazolbeschleuniger wie z. B. 2-Mercaptobenzothiazol, Sulfenamidbeschleuniger wie z. B. Benzoithiazyl-2-cyclohexylsulfenamid, Guanidinbeschleuniger wie z. B. Diphenylguanidin, Thiurambeschleuniger wie z. B. Tetramethylthiuramdisulfid, Dithiocarbamatbeschleuniger wie z. B. Zinkdibenzylthiocarbamat, Aminbeschleuniger wie z. B. Cyclohexylethylamin, Thioharnstoffe wie z. B. Ethylenthioharnstoff (ETU), Xanthogenatbeschleuniger, Disulfide. Die Beschleuniger können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, wobei sich synergistische Effekte ergeben können.

30

[0039] Die Kautschukmischung wird auf herkömmliche Art und Weise in einer oder mehreren Mischstufen gemischt und die Herstellung der erfindungsgemäßen Dichtungen erfolgt nach üblichen dem Fachmann bekannten Herstellungsverfahren.

35

[0040] Die Dichtungen können dabei aus fertig vulkanisierten Platten ausgestanzt oder gestochen werden, vorzugsweise werden die Dichtungen aber in Formen hergestellt, d. h. vulkanisiert. Man kann so Dichtungen in vielen möglichen dreidimensionalen Ausgestaltungen herstellen, die dem jeweiligen Einsatzzweck und Einsatzort angepasst sind.

40

[0041] Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung handelt es sich bei der Dichtung um einen Faltenbalg oder eine Membran. Dichtungen in dieser Form müssen häufig eine hohe Durchschlagfestigkeit aufweisen und die erfindungsgemäßen Dichtungen erfüllen diesen Aspekt durch den hohen Weiterreißwiderstand und die hohe Reißdehnung besonders gut.

45

[0042] Die Erfindung soll nun anhand von einigen Ausführungsbeispielen, die in der Tabelle 1 zusammengefasst sind, näher erläutert werden, ohne jedoch auf diese Beispiele beschränkt zu sein.

50

[0043] Bei sämtlichen in der Tabelle 1 enthaltenen Mischungsbelspielen sind die angegebenen Mengenangaben Gewichtsteile, die auf 100 Gewichtsteile Gesamtkautschuk bezogen sind (phr). Die zu den entsprechenden Mischungen ermittelten Materialeigenschaften schließen sich in den Tabellen unterhalb der Mischungszusammensetzungen an. Alle Mischungen ließen sich mit dem Fachmann bekannten Verfahren einfach und unproblematisch mischen und können für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dichtungen verwendet werden. Mit V bezeichnete Mischungen dienen als Vergleichsmischungen. Mit E sind Mischungen für die Herstellung von erfindungsgemäßen Dichtungen bezeichnet.

60

65

DE 100 59 237 A 1

[0044] Die Mischungen in der Tabelle 1 sind Mischungen auf der Basis von Chloroprenkautschuk und allesamt mit einem Vernetzungssystem auf Schwefelbasis, nämlich mit einem Schwefelspender, vernetzt. Als Covernetzer wird ein zu einem Harz vernetzendes System auf Basis von einem Resorcinderivat (Phenolderivat) und einem Formafdehydspender eingesetzt. Das Schichtsilikat ist mit Benzylidioctadecylmethylammoniumionen modifiziert.

5 [0045] Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch 20-minütige Vulkanisation in einer Presse bei 180°C hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften bestimmt. Für die Tests an Prüfkörpern wurden folgende Testverfahren angewandt:

- Shore-A-Härte bei Raumtemperatur gemäß DIN 53505
- 10 – Rückprallelastizität bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 512
- Zugfestigkeit bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Reißdehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Spannungswert bei 100% Dehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Weiterreißwiderstand bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 507
- 15 – Zugverformungsrest gemäß DIN 53 518, Dehnung über 24 h bei 100°C, Abkühlen im eingespannten Zustand

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	V1	V2	E1	E2
Chloroprenkautschuk ¹	phr	100	100	100	100
Russ N990	phr	22	7	7	7
Kieselsäure	phr	20	20	20	20
Silankupplungssagens ²	phr	2,2	2,2	2,2	-
Modifiziertes Schichtsilikat ³	phr	-	15	15	15
Zinkoxid	phr	4	4	4	4
Magnesiumoxid	phr	3	3	3	3
Weichmacher	phr	16	16	16	16
Lichtschutzwachs	phr	1	1	1	1
Stearinsäure	phr	1	1	1	1
Alterungsschutzmittel	phr	4	4	4	4
Schwefelspender TBzTD ⁴	phr	2,2	2,2	2,2	2,2
Beschleuniger	phr	1,5	1,5	1,5	1,5
Resorcinderivat ⁵	phr	-	-	4,5	4,5
Formaldehydspender HMMM ⁶	phr	-	-	2,3	2,3
Eigenschaften					
Shorehärte	Shore A	50	59	61	60
Rückprallelastizität	%	55	52	48	50
Zugfestigkeit	MPa	12,5	12,3	12,5	17,4
Reißdehnung	%	510	649	611	726
Spannungswert 100 %	MPa	1,2	1,6	2	2
Zugverformungsrest	%	20,4	35,4	29,4	28,5
Weiterreißwiderstand	N/mm	8,0	15,7	18,8	18,3

¹ Baypren 126, Bayer AG, Deutschland² X50S, Degussa-Hüls, Deutschland³ Schichtsilikat Montmorillonit modifiziert mit Benzylidioctadecylmethylenammoniumionen, Kohlenstoffgehalt ca. 25 Gew.-%⁴ Tetrabenzylthiuramdisulfid⁵ Cobedur RK, Bayer AG, Deutschland⁶ Hexamethoxymethylmelamin

[0046] Bei den Vulkanisatprüfkörpern aus der Mischungen der Tabelle 1 zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Mischungen E1 und E2 im Vergleich zu den Mischungen V1 und V2 einen besonders hohen Weiterreißwiderstand bei besonders guter Reißdehnung und auch noch etwas verbessertem Spannungswert bei 100% Dehnung aufweisen. Diese guten Werte werden überraschenderweise auch erzielt, wenn man, wie bei der Mischung E2, auf das Silankupplungssagens,

welches zur Anbindung der Kieselsäure an den Kautschuk dient, verzichtet.

[0047] Ähnliche Ergebnisse wie in der Tabelle 1 wurden auch für schwefelvernetzte Kautschukmischungen mit HNBR als Kautschuk und mit dem Harzsystem (Resorcinderivat/Formaldehydspender) und dem Schichtsilikat (modifiziert mit Benzylidioctadecylmethylammoniumionen) aus Tabelle 1 erzielt. So wiesen die Vulkanisate der Ausgangsmischung ohne ein zu einem Harz vernetzendes System und ohne modifiziertes Schichtsilikat einen Spannungswert 100% von 2,6 MPa, eine Zugfestigkeit von 29,9 MPa, eine Reißdehnung von 562% und einen Weiterreißwiderstand von 25,6 N/mm auf, während die gleiche Mischung mit einem zu einem Harz vernetzenden System und einem modifizierten Schichtsilikat folgende Eigenschaften aufwies: Spannungswert 100%: 3,6 MPa, Zugfestigkeit: 24,3 MPa, Reißdehnung: 617% und Weiterreißwiderstand: 47,1 N/mm.

[0048] Aus den Mischungen mit modifiziertem Schichtsilikat und Covernetzer können demnach Dichtungen hergestellt werden, die eine hohe Lebensdauer aufgrund des hohen Weiterreißwiderstandes und der hohen Reißdehnung aufweisen.

Patentansprüche

15. 1. Dichtung, die eine vulkanisierte Kautschukmischung aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung vor der Vulkanisation, bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschukkomponenten in der Kautschukmischung,
20. 1 bis 100 phr zumindest eines Schichtsilikates, welches mit Alkylammoniumionen der allgemeinen Formel $^t\text{NR}_4$ modifiziert und frei von weiteren durch vorherige Behandlung eingequollenen oder einpolymerisierten Gastmolekülen ist, und
25. 1 bis 50 phr zumindest eines Covernetzers enthält.
30. 2. Dichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung 2 bis 25 phr des Schichtsilikates enthält.
35. 3. Dichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung 2 bis 35 phr des Covernetzers enthält.
40. 4. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Schichten des Schichtsilikats eine Schichtdicke von 0,8 bis 2,0 nm und einen mittleren Durchmesser von 80 bis 800 nm aufweisen.
45. 5. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das modifizierte Schichtsilikat einen Kohlenstoffgehalt von 5 bis 50 Gew.-% aufweist.
50. 6. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die R in dem Alkylammoniumion gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten Alkylgruppen mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen mit oder ohne Verzweigung und substituierten oder unsubstituierten Aryl- und Benzylgruppen, wobei zumindest ein R eine substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen ist.
55. 7. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylammoniumion ein Dimethyldioctadecyl-, ein Benzylidioctadecylmethyl- oder ein Heptadec-8-en-1-yltrimethylammoniumion ist.
60. 8. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung als Kautschukkomponenten zumindest einen Kautschuk mit polaren Gruppen enthält.
65. 9. Dichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung als Kautschukkomponenten nur einen oder mehrere Kautschuke mit polaren Gruppen enthält.
70. 10. Dichtung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuk mit den polaren Gruppen hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk oder Chloroprenkautschuk ist.
75. 11. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung ein peroxidisches Vernetzungssystem enthält.
80. 12. Dichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Covernetzer ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe, bestehend aus α,β -ungesättigten Säuren, Metallsalzen von α,β -ungesättigten Säuren, Estern der Acrylsäure, Estern der Methacrylsäure, aromatischen Allylestern, Allylethern, Allylcyanuraten, Bismaleinimid und 1,3-Bis(Citraconimidomethyl)benzol.
85. 13. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung ein Vernetzungssystem auf Schwefelbasis enthält.
90. 14. Dichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Covernetzer ein zu einem Harz vernetzendes System, vorzugsweise auf der Basis von Phenol oder einem Phenolderivat und Formaldehyd oder einem Formaldehydspender, ist.
95. 15. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung zumindest ein niedermolekulares Polymer mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 150000 g/mol enthält.
100. 16. Dichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das niedermolekulare Polymer ausgewählt ist aus Polyalkylenglykolen, Ethylen-Propylen-Dienkautschuk, maleinsäureanhydridgepropfen Ethylen-Propylen-Dienkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk und trans-Polyoctenamer.
105. 17. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Formen hergestellt ist.
110. 18. Dichtung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Faltenbalges oder einer Membran ausgebildet ist.